

KR

(11) Publication number (Patent number): 90006274

(21) Application number: 90701301

(51) Int. Cl C08L 7 /00

RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREADS

(22) Date of filing: 19900618

(57) Abstract:

A polymer of Mooney viscosity 20-150 is obtd. by modifying the end of the polymer by the reaction of a carbodiimide and a living polymer obtd. by polymerisation in a hydrocarbon solvent using an organolithium catalyst. The carbodiimide comprises dialkylcarbodiimide, alkylarylcarbodiimide, diarylcarbodiimide, dialkylcyanamide, alkylarylcyanamide, an/or diarylcyanamide. The living polymer comprises a rubber-like polybutadiene or -butadienestyrene copolymer contg. 45 wt.% or less bound styrene. The copolymer contains 10-70% vinyl linkage content of butadiene portion. The polymer has excellent processability, impact resilience, tensile strength and wet skid properties.

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C08L 9 /06  
C08L 9 /00  
C08L 7 /00

(11) 등록번호 특 1990-0006274  
(24) 등록일자 1990년08월27일

(21) 출원번호	특 1990-0701301	(65) 공개번호	특 1990-0702763
(22) 출원일자	1990년06월18일	(43) 공개일자	1990년12월08일
(62) 원출원	특허 특 1987-0700277 원출원일자 : 1987년03월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 87/000013	(87) 국제공개번호	#0 87/04172
(86) 국제출원일자	1987년01월09일	(87) 국제공개일자	1987년07월16일

(30) 우선권주장	2279 1986년01월10일 일본(JP) 146116 1986년06월24일 일본(JP) 197346 1986년06월25일 일본(JP)
(73) 특허권자	아사히가세이고오교 가부시끼가이시 요미야 마야끼라 일본국 오오사까후 오오사까시 기따구 도지마하마 1쵸메 2방 6고
(72) 발명자	기따가와 유이찌 일본국 가나가와켄 요코하마시 미도리구 아오바다이 1-11-1 도루후 아오바다이 4-304 야마다 하루오 일본국 가나가와켄 요코하마시 가나자와구 가마리야쵸 750 고스모 가나자와분고 602 사이토 아끼라 일본국 가나가와켄 후지사와시 쓰지도모토마찌 2-10-35
(74) 대리인	이준구, 백락신

심사관 : 정순성  
(특허공보 제2003호)

(54) 타이어 트레드용 고무 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

타이어 트레드용 고무 조성물

[발명의 상세한 설명]

(기술분야)

본 발명은 연료비 절약용 타이어 및 전천후 타이어의 트레드에 적합한, 유기리튬 촉매를 사용해서 제조되는 고무형상의 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합체를 함유하는 고무 조성물에 관한 것이다.

#### (기술배경)

근년 자동차용 타이어에 대하여 연료비 절약면에서의 주행시의 저항감소와, 또, 자동차 안전성면에서의 조종 안전성 및 웨트 스키드(wet skid)특성(젖은 노면에서의 제동 기능)의 향상이 요망되는 한편, 자동차용타이어의 생산에 있어서는 가공성의 개선에 의한 품질의 균일성 향상과, 작업성의 개선에 의한 생산성 향상이 요망되고 있다.

종전부터, 타이어의 웨트 스키드 특성을 유지하면서 주행 저항을 감소시키는 방법으로서, 예를들면 타이어의 경량화, 타이어 구조의 최적화, 타이어 트레드 패턴의 개량, 타이어 트레드에 사용하는 고무 배합물의 개량등의 방법이 시도되어 오고 있다. 이중에서, 타이어 트레드에 사용하는 고무 배합물을 개량하여 주행 저항을 감소시키는 방법으로서, 원료고무로서 히스테리시스(hysteresis) 손실이 적은 고무를 사용하는 방법, 카본블랙을 다소 큰 입경의 것으로 변경하는 방법, 가황고무에 사용되는 카본 블랙 및 오일의 양을 감소시키는 방법등이 있다.

상기 개량방법 중에서 원료고무를 개량하는 방법으로서, 지금까지의 원료고무와 가황고무의 물성에 관한 식견에서 보다 고분자량의 중합체 사용이 제안되고 있으나, 이것으로는 반발탄성의 개량은 가능할지 모르나, 원료고무 및 배합물의 무니(Mooney) 정도가 증가해서 가공성이 저하되므로 대폭적인 개량은 불가하다. 한편, 배합처방을 변경하여 오일 및 카본블랙의 배합량을 감소시키는 방법에서도 배합물의 무니정도가 높아져, 이 경우에 있어서는 가공성은 불량해지는 등 어느 방법에 있어서는도 가공성을 희생하지 않고는 개량이 곤란하다.

그런데 근년, 비닐결합이 많으며, 분기구조를 갖는 랜덤(random) 스티렌부타디엔 공중합고무가 타이어용도에 적합하게 사용됨을 알고, 각종 구조의 고무가 검토되고 여러가지 제안이 나오고 있다. 예를들면 비닐함량을 높은 스티렌부타디엔 공중합고무를 주석 커플링(coupling)해서 분기상 스티렌부타디엔 공중합고무로 하는 경우, 커플링 반응 직전에 부타디엔류를 첨가하여 중합시킴으로써 주행시의 저항이 개량되는 방법이 제안되고 있다(일본국 특개소 57-87407, 일본국 특개소 58-162605). 그러나, 이 방법으로서도 주행시의 저항개량은 아직도 충분하다고 할 수 없고, 또 제조방법이 번잡하게 되는 등의 문제가 있었다.

또한, 유기리튬 화합물과 루이스염기로 구성되는 촉매에 의해서 80℃이상의 온도로 제어된 높은 교반효율을 갖는 중합구역에 단량체를 연속적으로 도입하여 중합을 진행시킴으로써 제조된 완전 랜덤 스티렌부타디엔 공중합고무가 제안되고 있다(UP4547560).

이 중합체는 인장강도, 반발탄성, 저발열성, 내마모성, 웨트 스키드성 따위에서 뛰어난 성능을 나타내었다. 그러나, 반발탄성, 저발열성 등에 관해서는 더욱 개선될 필요가 있었다.

이외에, 원료고무를 개량하는 방법으로서 리빙(living) 중합체의 말단에 반응기를 도입하는 방법이 여러가지 제안되고 있다. 예를들면 2관능성 음이온 개시제를 써서 리빙 중합체를 제조한 후, 유기 술페닐클로라이드를 작용시켜서 분자의 양말단에 활성기를 도입하는 방법이 있다.(일본국 특개소 44-855) 그러나, 이방법으로는 고분자량이고, 또한 양말단이 리빙인 중합체를 얻기가 어렵고, 또한 유기 술페닐클로라이드가취급이 어려운 등등, 공업적 이용에는 문제가 있으며, 얻어진 중합체도 인장강도, 모듈러스 등의 면에서 불충분하였다. 또 말단에 아미노기를 도입하는 방법도 있으나(일본국 특개소 59-38209, DE-3309821, EP-150479) 배합물의 무니정도가 현저하게 상승하여 가공성을 손상시키는 결점이 있는 것 외에도 반발탄성, 저발열성, 내마모성, 웨트 스키드성 따위의 개량은 불충분하였다.

또한, 최근 전천후 타이어를 요망하는 산업계의 소리가 높아짐에 따라 타이어 트레드에 사용되는 고무에 대하여, 종래의 주행 저항성능과 웨트 스키드 특성에 부가해서, 동절기의 한랭지방에서의 설빙노면상 조절성능도 요구되기에 이르렀고, 또한 내마모성에 대해서도 더욱 개량이 요구되는 등, 타이어 트레드용 고무조성물에는 종래 이상의 고도의 성능 발란스가 요구되어지고 있다.

이와같은 전천후 타이어에 요구되는 기능에 대해서는, 저온성능을 개량하기 위해서, 천연고무계의 고무를 혼합한다거나

보다 저온성능이 양호한 오일 내지는 가소제의 사용, 카본블랙 이외의 충전제의 사용등이 시도되고 있다. 그러나, 이와 같은 각종의 배합제를 사용하는 경우, 배합제에 의한 기계적 강도 등의 저하문제가 있고 따라서 사용되는 고무의 종류도 저하가 적은 것으로 한정할 수 밖에 없고, 배합조성의 자유도는 반드시 높은 것은 아니다.

(발명의 개시)

그러므로 본 발명자 등은 웨트 스킨드성, 가공성 등을 손상시키지 없이 인장강도, 반발탄성, 저발열성, 내마모성에서 극히 우수한 성능의 합성 고무 및 그의 조성물을 개발하고자 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합고무 및 그의 조성물이 그와같은 성능을 가짐을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이른 것이다.

(발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

즉, 본 발명의 한 측면은, 유기리튬촉매를 사용하여 탄화수소용매중에서 중합시킨 고무모양의 부타디엔, 또는 스티렌량이 45중량%이하인 고무모양 스티렌부타디엔 공중합체이며, 부타디엔 부분의 비닐결합이 10~70%이고 GPC에 의한 중량 평균 분자량( $\overline{M}_w$ )과 수평균분자량( $\overline{M}_n$ )의 비로 표시되는 분자량 분포( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )가 1.2~3인 리빙 중합체에 카르보다이미드류를 반응시켜서 중합체 말단변성을 시킨 무니정도 20~150인 중합체와 동 중합체의 제조법에 관한 것이다.

( $\overline{M}_w$ )과 수평균분자량( $\overline{M}_n$ )의 비로 표시되는 분자량 분포( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )가 1.2~3인 리빙 중합체에 카르보다이미드류를 반응시켜서 중합체 말단변성을 시킨 무니정도 20~150인 중합체와 동 중합체의 제조법에 관한 것이다.

본 발명에서 사용되는 유기리튬 촉매로서는 적어도 1개 이상의 리튬원자를 결합시킨 탄화수소이면 되며, 예로서는 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 페닐리튬, 프로페닐리튬, 헥실리튬 등이 있고, 특히 바람직한 것은 n-부틸리튬, s-부틸리튬 등이다. 이 유기리튬 촉매는 1종만이 아니라 2종이상의 혼합물로하여 사용해도 좋다. 유기리튬 촉매의 사용량은 생성 중합체의 무니정도에 준하는데, 통상, 단량체 100g당 0.3~3밀리몰, 바람직하게는 0.5~1.5밀리몰이다.

본 발명에 있어서 사용되는 탄화수소용매로서는, n-부탄, n-펜탄, iso-펜탄, n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔 등이 있고, 특히 바람직한 용매는 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산이다. 이 탄화수소 용매는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 혼합해서 사용해도 좋은데, 통상 단량체 1중량부당 1~20중량부의 비율로 사용한다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 공중합고무의 결합 스티렌량은 45중량%이하가 되는것이 바람직하다. 45중량%를 넘으면 발열이 커져서 반발탄성도 저하되어 성능이 저하된다. 바람직한것은 30중량%이하이다. 한편, 결합 스티렌량이 낮으면 인장강도가 저하하므로 5중량% 이상이 바람직하다. 또한 웨트 스킨드, 인장강도, 반발탄성, 발열성 간의 발란스로 보아 특히 바람직한 범위는 10~30중량%이다.

본 발명이 폴리부타디엔, 또는 스티렌부타디엔 공중합체 고무의 부타디엔 부분의 비닐 결합량은 10~70%, 바람직하게는 15~50%의 범위이다. 비닐 결합량이 적으면 웨트 스킨드 저항이 작고, 한편 비닐결합량이 높으면 내마모성이 저하한다. 특히 바람직한 것은 20~45%의 범위이다.

본 발명의 스티렌부타디엔 공중합 고무의 분자량 분포는 1.2~3, 바람직하게는 1.5~2.5이다. 또, 이 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래프(GPC)를 사용해서, 표준 폴리스티렌의 검량선에 의하여 측정된 중량, 평균 분자량( $\overline{M}_w$ )과 수평균 분자량( $\overline{M}_n$ )과의 비를 나타낸다. 분자량 분포가 적으면 가공성이 떨어지고 분자량 분포가 크면 반발탄성, 저발열성이 떨어진

( $\overline{M}_w$ )과 수평균 분자량( $\overline{M}_n$ )과의 비를 나타낸다. 분자량 분포가 적으면 가공성이 떨어지고 분자량 분포가 크면 반발탄성, 저발열성이 떨어진

( $\overline{M}_w$ )과 수평균 분자량( $\overline{M}_n$ )과의 비를 나타낸다. 분자량 분포가 적으면 가공성이 떨어지고 분자량 분포가 크면 반발탄성, 저발열성이 떨어진

( $\overline{M}_w$ )과 수평균 분자량( $\overline{M}_n$ )과의 비를 나타낸다. 분자량 분포가 적으면 가공성이 떨어지고 분자량 분포가 크면 반발탄성, 저발열성이 떨어진

( $\overline{M}_w$ )과 수평균 분자량( $\overline{M}_n$ )과의 비를 나타낸다. 분자량 분포가 적으면 가공성이 떨어지고 분자량 분포가 크면 반발탄성, 저발열성이 떨어진

다. 또한 GPC에 의한 분자량 분포는 1피크형도 2피크형도 다 좋다.

통상적으로, 가공성 따위를 개선하기 위해서 사용되는, 4염화규소, 알킬 3염화규소, 디알킬 2염화규소, 4염화주석 따위의 커플링제, 디비닐벤젠 등의 분기제를 써서 분자량 분포를 확대시키거나 분기를 증가시키는 방법을 사용해도 좋다.

본 발명의 스티렌부타디엔 공중합고무로서는 랜덤 공중합체가 바람직하다. 스티렌부타디엔 공중합고무의 스티렌 연쇄분포는, 공중합고무의 저온 오존 분해물의 GPC에 의해서 분석된다.

이 방법은 '다나카' 등에 의해서 개발된 방법으로서, 스티렌의 연쇄분포는 부타디엔의 2중 결합을 전부 오존 개열해서 얻은 분해물의 GPC에 의해서 분석된다(Macromolecules, 1983, 16, 1925)

본 발명의 공중합고무는 이 방법에 의해서 분석된 단위 스티렌, 즉 스티렌 단위의 연쇄가 1인 스티렌이 전체결합 스티렌의 40중량% 이상이 되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 50중량% 이상이며, 장쇄블록 스티렌, 즉 스티렌 단위의 연쇄가 8이상인 스티렌이 전체 결합 스티렌의 5중량% 이하가 좋고, 더욱 바람직한 것은 2.5중량% 이하이다. 단위 스티렌이 40중량% 미만이거나, 장쇄 블록 스티렌이 5중량%를 초과하는 경우이거나 공히 본 발명의 공중합고무의 뛰어난 특성인 높은 반발탄성 및 저발열성의 양자와 높은 웨트 스킨드 저항성 사이의 발란스가 저하되어 바람직하지 않다.

본 발명에서 사용되는 카르보디이미드류로서는 일반식  $-N=C=N-$  결합을 가지는 2치환 카르보디이미드화합물 또는 일반식  $>N-C\equiv$  결합을 가지는 2치환 시아나미드 화합물이면 사용가능하며, 예로서 디알킬카르보디이미드, 알킬 아릴카르보디이미드, 디아릴카르보디이미드, 디알킬시아나미드, 알킬아릴시아나미드, 디아릴시아나미드에 속하는 화합물이 포함되고, 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다.

구체적으로는, 디메틸카르보디이미드, 디에틸카르보디이미드, 디프로필카르보디이미드, 디부틸카르보디이미드, 디헥실카르보디이미드, 디시클로헥실카르보디이미드, 디벤질카르보디이미드, 디페닐카르보디이미드, 메틸프로필카르보디이미드, 부틸시클로헥실카르보디이미드, 에틸벤질카르보디이미드, 프로필페닐카르보디이미드, 페닐벤질 카르보디이미드, 디메틸시아나미드, 디에틸시아나미드, 디프로필시아나미드, 디부틸시아나미드, 디헥실시아나미드, 디시클로헥실시아나미드, 디벤질시아나미드, 디페닐시아나미드, 메틸프로필시아나미드, 부틸시클로헥실시아나미드, 에틸벤질시아나미드, 프로필페닐시아나미드, 페닐벤질시아나미드 따위를 들 수가 있다. 이들 중 특히 적합한 것은 디시클로헥실카르보디이미드, 디페닐카르보디이미드 및 디페닐시아나미드 등이다.

이들 화합물은 리빙 중합체 1몰에 대해서 0.2~5몰, 보다 바람직하게는 0.3~3몰의 비율로 공급된다. 더욱 바람직한 공급량은 0.5~2몰의 비율이다. 공급량이 적으면 물성 향상 효과가 적고, 한편 공급량이 많으면, 미반응물 때문에 가황시간의 단축, 인장강도의 저하 따위의 영향이 있어 좋지 않다. 리빙 중합체와 이들 화합물과의 반응은 극히 신속하며, 반응온도는 일반적으로 실온~120℃, 수초~수시간의 반응시간이다.

또한, 리빙 중합체를 리빙 활성점 1몰당 0.1~0.7당량, 바람직하게는 0.1~0.5당량의 3관능성 이상의 커플링제를 써서 분기상으로 결합시켜 잔존하는 리빙 활성점 전부에 카르보디이미드류를 도입하면 더욱 바람직한 중합체를 얻을 수 있다. 이 경우에는, 고무상 중합체의 콜드 플로우(cold flow)가 방지되며, 가공성이 뛰어나고 가황물의 성능도 극히 우수하여 발란스가 잡힌 고무상 중합체가 얻어진다. 또한 사용하는 3관능성 이상의 커플링제의 관능기량이 리빙 활성점 1당량에 대하여, 0.1당량 미만의 경우, 콜드 플로우의 방지 효과가 적어 가공성이 저하하며, 0.7당량을 넘을 때는 카르보디이미드류의 도입량이 적어져서 가황물의 성능이 떨어진다. 이렇게 함으로써, 본 발명에 의한 중합체의 바람직한 실시양태의 하나인 (1) 중합체를 구성하는 분자의 10~50중량%가 3관능성 이상의 커플링제에 의해서 결합된 분기상 중합체이며, (2) 중합체를 구성하는 분자의 최소한 20중량%, 더욱 바람직하게는 30중량%가 카르보디이미드류가 부가된 직쇄상 중합체인 분기상 중합체 분자와 직쇄상 중합체 분자를 갖는 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합체를 얻을 수 있다.

분기상 중합체 분자가 10~40중량%의 범위내에 있다는 사실이 가공성과 반발탄성 및 저발열성의 양자간발란스상 특히 바람직한 것이다. 또한, 카르보디이미드류와 결합한 직쇄상 중합체의 양이 20중량% 미만인 경우에는, 반발탄성 및 저발열성의 개량효과가 근소하다.

더우기, 분기상 중합체 분자와 카르보디이미드류와 결합한 직쇄상 중합체 분자의 양과의 합계량이 중합체를 구성하는 분자의 50중량% 이상이 된다는 것이 반발탄성 및 서발열성의 개량면에서 특히 바람직하다.

상기의 분기상 중합체 분자와 직쇄상 중합체 분자의 양은 리빙 중합체와 분기제로서의 커플링제 및 카르보디이미드류와의 반응이 대략 정량적이라는 사실에서 활성리튬과 이들 반응성 화합물과의 당량비를 제어함으로써 달성가능하다.

또한, 상기 중합체에서의 각 성분량은 GPC에 의해서 각 성분을 분리한다거나, 중합체의 활성 말단기와 반응하는 시약에 의해서 중합체의 말단기량을 정량하고, 카르보디이미드와의 반응 전후의 GPC 분석결과를 비교하는 등으로 측정 가능하다.

3관능성 이상의 커플링제로서는 트리클로로메틸실란, 테트라클로로실란, 헥사클로로디실란, 테트라클로로주석, 트리클로로부틸주석, 테트라요오드주석, 4 염화탄소 따위의 폴리할로겐 화합물, 아디핀산디에틸, 탄산디페닐 따위의 디에스테르류, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노 메틸시클로헥산등의 분자내에 2개 이상의디글리시딜아미노기를 갖는 화합물이나 에폭시화액상 폴리부타디엔등의 폴리에폭시 화합물, 기타, 폴리이소시아네이트, 폴리이민, 폴리알레히드, 폴리케톤, 폴리안히드ريد 따위, 일본국 특공소 49-36957호에 기재된 것 등이 있으며, 특히 바람직한 것은 테트라클로로주석 따위의 폴리할로겐 화주석이다. 또한, 중합반응, 카르보디이미드류와의 부가반응 및 커플링 반응은 배치식이나 또는 연속적으로 행하여도 좋으며, 특별히 어떤 방법으로 한정되지는 않는다.

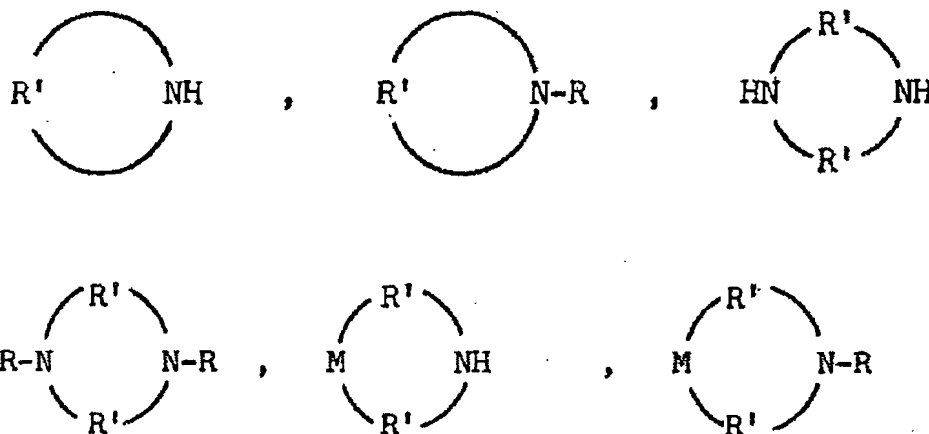
리빙 중합체에 이들 화합물을 반응시켜서 말단변성기를 도입한 중합체에는 통상적으로는 산화방지제를 첨가하고, 필요에 따라서 유전(oil extension)한다. 이어서 통상적 방법으로 용매를 제거하여 중합체를 얻는다.

본 발명의 카르보디이미드류를 반응시켜 말단변성기를 도입한 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합체 고무의 무니점도 ML(1+4, 100℃)은 20~150이며, 바람직하게는 25~130이다 무니점도가 이보다 낮으면, 가황고무의 인장강도, 내마모성, 반발탄성, 저발열성이 낮아져서 롤이나 밴버리믹서로 혼합할때의 과대한 토오크가 걸리거나 또는 카본의 분산이 불량해져서 가황고무의 성능이 떨어진다.

본 발명의 또 하나의 실시상의 좋은 점으로서는, 상기 커플링제를 처리해서 또는 처리하지 않고 카르보디이미드류로 변성시킨 고무상 폴리부타디엔, 또는 스티렌부타디엔 공중합체에 일정한 비율로 아미노 화합물을 가함으로써 고무상 중합체의 무니점도 상승을 방지하는 방지법과 또한 동 방법에 의해서 무니점도 상승이 방지된 고무상 중합체 조성물을 얻을 수 있다는 점이다.

본 발명의 카르보디이미드류로서 변성된 고무상 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합체(상기 커플링제와 반응시킨 것을 포함한다)는 실온에서 장시간 방치해두면 무니점도가 현저하게 상승함과 동시에, 그 중합체를 써서 배합제를 가진 컴파운드의 무니점도도 현저하게 상승하여 가공이 어려워지고, 뿐만 아니라, 가황고무의 고온에서의 반발탄성 등 중요성능이 저하한다. 양호한 가공성의 유지, 제성능의 유지를 위해서는 본 발명의 고무상 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합체에 중합체의 말단관능기 1몰당 아미노기로서 0.1~40배 물을 포함하는 아미노 화합물을 가하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로서 상기의 문제점이 개선될뿐만 아니라 내마모성도 또한 향상된다는 것이 명확해졌다.

본 발명에서 사용되는 아미노 화합물로서는 일반식  $R-NH_2$  (식중의 R은 1~20의 탄소원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 알킬시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬기이며, n은 1~3의 정수, m는 0,1,2이고,  $n+m=3$ 을 만족시키는 것임)의 유기아미노 화합물, 일반식  $R_2-NH-R'-(NH-R')_p-NH_2-R'_s$  (식중의 R은 1~20의 탄소원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 알킬시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬기이며, R'는 2~20의 탄소원자를 갖는 알킬렌, 시클로알킬렌, 알킬시클로알킬렌, 시클로알킬알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌, 아릴알킬렌, 아릴시클로알킬렌기이고, p는 0,1,2, 그리고 q는 0,1,2로서  $p+q=2$ 를 만족시키는 것이며, r은 0,1,2, 그리고 s는 0,1,2로서  $r+s=2$ 를 만족시키는 것, u는 0 혹은 1~9의 정수이다)의 다가아민 또는 폴리아민 화합물, 일반식



(식중의 R은 1~20의 탄소원자를 갖는 알킬, 시클로알킬, 알킬시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬기이며, R'는 2~20의 탄소원자를 갖는 알킬렌, 시클로알킬렌, 알킬시클로알킬렌, 시클로알킬알킬렌, 아릴알킬렌, 아릴시클로알킬렌기이고, M은 O원자 또는 S원자이다.) 따위의 이민 화합물, 또한 항질소복소환식 화합물 등을 들 수 있다.

구체적 화합물의 예로서는 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 데실아민, 옥타데실아민, 시클로헥실아민, 아닐린, 나프틸아민, 톨루이딘, 벤질아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디헥실아민, 디데실아민, 에틸헥실아민, 메틸펜틸아민, 디시클로헥실아민, 에틸시클로헥사민, 디페닐아민, 메틸아닐린, 페닐나프틸아민, 부틸벤질아민, N-메틸톨루이딘, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리데실아민, 메틸에틸부틸아민, 디메틸옥타데실아민, 디메틸시클로헥실아민, N, N-디메틸아닐린, 메틸에틸 벤질아민, N, N-디메틸톨루이딘, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,12-디아미노도데칸, 1,4-디아미노시클로헥산, m-페닐디아민, p-페닐렌디아민, 3,6-디메틸-1,4-디아미노벤젠, p-아미노메틸벤질아민, N-부틸에틸렌디아민, N-에틸프로필렌디아민, N-메틸-p-페닐렌디아민, N, N'-디메틸에틸렌디아민, N-메틸-N'-부틸에틸렌디아민, N, N'-디메틸 헥사메틸렌디아민, N, N'-디메틸-p-페닐렌디아민, N, N'-디옥틸-p-페닐렌디아민, N-메틸-N'-시클로헥실-p-페닐렌디아민, N-프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N, N-디에틸에틸렌디아민, N, N-디부틸에틸렌디아민, N, N-디메틸헥사메틸렌디아민, N, N-디메틸-p-페닐렌디아민, 4-N, N-디메틸아미노메틸벤질아민, 에틸렌디아민, N, N, N'-트리부틸헥사메틸렌디아민, N, N, N', N'-테트라부틸에틸렌디아민, N, N, N', N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 비스(3-아미노에틸)아민, 1,3-비스(3'-아미노프로필아미노)프로판, 에틸렌아민, 트리메틸렌아민, 2-메틸에틸렌아민, 시클로헥센아민, 피롤리딘, 피페리딘, 노나메틸렌아민, 피페라진, 시클로디(트리메틸렌)다이민, N-메틸에틸렌아민, 모르폴린, 티오모르폴린, 피리딘, 피롤, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 푸린 따위가 있다.

이들 중에서 바람직한 것은 제 1차 또는 제 2 차 아미노기를 갖는 화합물로서 다시 이들 중에서 테트라에틸렌펜타민, 디에틸렌트리아민, N, N'-디부틸에틸렌디아민, N, N'-디옥틸-p-페닐렌디아민 따위의 다가아민 또는 폴리아민 화합물, 모르폴린, 티오모르폴린 따위의 이민 화합물, 톨루이딘, N-메틸아닐린 등의 방향족 아민 화합물 등이 특히 알맞게 사용된다.

본 발명에서 아미노 화합물을 첨가하는 방법으로서, 리빙 중합체와 카르보다이미트류를 반응시켜서 얻는 관능기 함유 고무상 중합체의 용액에 뱃치식 또는 연속적으로 첨가하는 방법, 이 관능기 함유 고무상 중합체의 용액에서 통상적 마무리 방법으로 용매를 제거한 후 기계적 혼합으로 첨가하는 방법 등 어느 방법으로도 가능하다.

그 중에서도 특히, 리빙의 고무상 중합체와 카르보다이미트류를 용액중에서 반응시킨 후, 이어서 반응 용액중에 아미노 화합물을 첨가하고, 다시 13HT 따위 산화 방지제를 가한 후 용매를 제거하는 방법이 바람직하다. 그러한 경우는 다른 방법에 비하여 얻어진 고무상 중합체 조성물의 무니점도 상승 방지 효과가 특히 현저하며, 그외의 다른 후첨가 방법에서는 용매제거 도중에 무니점도 상승이 인지되는 경우도 있을 수 있다.

본 발명에서의 유기 아미노 화합물 첨가량은 고무상 중합체에 부가한 관능기 1몰당 아미노기로 해서 0.1~40배율, 바람직하게는 0.5~20배율, 더욱 바람직한 것은 1.0~15배율이다. 0.1배율보다 적으면 고무상중합체 조성물의 무니정도 상승 방지 효과가 없고, 한편 40배율을 넘으면 아미노 화합물이 불리딩 한다거나, 배합제를 가하여 가황하는 경우에 가황속도가 빨라지는 등의 영향이 나타나서 문제가 발생한다.

이와같이 해서 얻어진 본 발명의 카르보디이미드류로 변성시킨 폴리부타디엔 또는 스티렌 폴리부타디엔공중합체 고무 또는 이에 아미노 화합물을 첨가한 고무상 중합체는 단독 또는 다른 합성고무 및/또는 천연고무와 블렌딩하여 원료고무로 사용된다. 이 경우, 본 발명에 의한 뛰어난 특성을 발휘시키기 위해서는 적어도 원료고무의 10중량%는 본 발명의 카르보디이미드류로서 변성시킨 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔공중합체 고무일 것임을 필요로 하며, 더욱 적합한 것은 30중량%이상이다. 특히 아미노 화합물이 첨가된것을 사용시는 30중량% 이상을 쓰는 것이 바람직하다.

또한, 블렌딩해서 사용되는 본 발명에 의한 중합체 이외의 합성고무나 천연고무로서는 유화 중합 스티렌부타디엔 공중합 고무, 1,2-비닐 35%미만의 용액 중합 스티렌부타디엔공중합고무, 시스 1,4-폴리부타디엔고무, 1,2-신디오폐리부타디엔고무, 1,2-비닐 10% 내지 90%의 폴리부타디엔고무, 합성 폴리이소프렌고무 또는 천연고무를 들 수가 있으며, 이들중에서 1종 또는 2종 이상을 사용할 수가 있다.

합성 폴리이소프렌 고무는 시스-1.4 결합이 90% 이상인 것을 말한다. 천연고무 성분은 본 발명의 고무조성물의 가공성을 개량시킬 뿐만 아니라, 위에 말한 특성의 폴리부타디엔 또는 스티렌부타디엔 공중합체와 함께 고무 조성물에 충분한 기계적 강도, 저발열성, 양호한 저온 성능을 부여하는데 필요한 고무성분이다.

본 발명에 의한 폴리부타디엔 및/또는 스티렌부타디엔 공중합체를 원료고무성분의 30~90중량부, 바람직하게는 40~80중량부로, 또한 천연고무 혹은 합성 폴리이소프렌고무를 원료고무 성분의 10~70중량부, 더욱 바람직하게는 20~60중량부로 함으로써, 가공성, 반발탄성, 저발열성, 기계적 강도, 내마모성, 저온 성능을 고도로 발란스시킬 수 있다.

더우기, 원료고무 성분으로서 상기 고무 조성물 성능을 손상시키지 않는 범위에서 본 발명에 의한 중합체이외의 공역 (conjugated) 디엔계 고무상 중합체를 사용하는 것이 가능하다. 그 양은 원료고무 성분의 0 ~ 30중량부이다.

또한, 보다 더 바람직한 고무상 중합체 조성물로서는, 상기 폴리부타디엔 또는 스티렌-부타디엔 공중합체가 분기상 중합체 분자와 직쇄 중합체 분자로 구성되어, (1) 그 분기상 중합체 분자는 3관능성 이상의 커플링제를 리빙 중합체에 반응시켜서 얻은 것으로서, 적어도 그 폴리부타디엔, 또는 스티렌부타디엔 공중합체의 10~50중량%를 정하며, (2) 그 직쇄상 중합체 분자는 커플링제와의 반응과 동시 또는 그후에 다른 리빙 활성점 전부에 카르보디이미드류를 부가시켜서 얻은 것으로서, 그 폴리부타디엔, 또는 스티렌부타디엔공중합체의 최소한 20중량%를 정하며, (3) 그 폴리부타디엔, 또는 스티렌부타디엔 공중합체중의 스티렌 함유량이 0~30중량%인 것을 사용하는 것을 들 수 있다.

특히 바람직한 것으로서는 상기 고무상 중합체 조성물에 다시 0~30중량부의 본 발명에 의한 중합체 이외의 공역디엔계 고무 중합체를 혼합한 것을 들 수 있다. 본 발명의 고무상 중합체는 고무성분의 무니정도에 따라 유전고무로 만들 수 있다. 그 경우, 가공유로서는 아로마유, 나프텐유, 파라핀유 따위를 목적에 따라 사용가능하며, 통상 고무성분은 100중량부당 5~50중량부가 사용되며, 고무상 중합체 조성물로서의 무니정도( $M_{100}$ , 100°C)는 20~80범위가 바람직하다. 무니정도가 20미만에서는 콜드 플로우하기 쉽고, 한편 80을넘으면 배합시에 토오크가 걸려 가공이 어려워진다.

본 발명에 의한 아미노 화합물을 첨가한 고무상 중합체 조성물도 고무성분의 무니정도에 따라 유전고무로 할 수 있다. 이때 사용되는 가공유로서는 총 산가(mg KOH/g)가 0.4이하인 것이 좋고, 0.1이하의 것은 더욱 좋다. 총 산가가 높은 가공유를 사용하면, 상 중합체 조성물의 무니정도 상승을 충분히 방지할 수가 없다.

본 발명의 또다른 하나의 측면인 고무 조성물은 상기 카르보디이미드류로서 말단 변성시킨 고무상 폴리부타디엔(커플링제로 처리한 것도 포함된다), 또는 스티렌부타디엔 공중합체(커플링제로 처리한 것도 포함된다)를 포함하는 원료고무에, 보통 보강성 카본블랙, 고무용 신전유(extender oil), 지방족 카르복실산, 유황, 가황 촉진제를 첨가한 것 들이다. 또한, 필요에 따라서 가황 촉진조제, 노화방지제, 오존약화방지제(antiozonant), 가공조제 따위의 고무용 배합제를 함유시켜도 좋다.

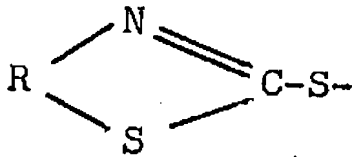


본 고무 조성물중의 카본블랙량은 원료고무 100중량부에 대하여 10~100중량부이나 10중량부 미만에서는 인장강도, 내마모성 등이 충분하지 않으며, 반대로 100중량부를 넘으면 고무탄성의 현저한 저하를 초래하므로 바람직하지 않다. 바람직한 것은 20~80중량부이다.

본 발명의 고무 조성물에서 사용되는 카본블랙으로서는, 요오드 흡착량(IA) 40m/g이상으로서 디부틸프탈레이트 흡유량(DBP) 70ml/100g이상의 것이 바람직하다. 이와같은 카본블랙은 입경이 균일하고 또한 작으며, 하이스트럭처(high structure)의 것으로서, 이것 이외의 것을 사용하면, 고도의 고무 조성물로서 요구되는 고인장강도, 고발탄성, 내마모성 간의 높은 발란스 따위를 얻을 수 없는 경우가 있다, 적합한 것은 IA가 60m/g~160mg/g로서 또한 DBP가 80ml/100g~150ml/100g의 카본블랙이다. 이들 카본블랙으로서는 가령 HAF, ISAF, SAF라 칭하여 지는 것들이 있다.

본 발명의 고무 조성물에서는 원료고무 100중량부에 대하여 가황제로서 유황이 0.1~5중량부 사용된다. 유황이 적으면 인장강도, 반발탄성, 내마모성이 부족하고, 너무 많으면 고무탄성이 저하한다. 적합한 것은 0.5~2.5중량부이다.

본 발명의 고무 조성물에서는 가황 촉진제로서는 종전부터 알려져 있는 각종 가황 촉진제, 즉, 술펜아미드계, 구아니딘계, 티우람계 따위가 사용되며, 사용량은 원료고무 100중량부에 대하여 0.2~3중량부가 적합하다. 특히 티아졸계 가황 촉진제가 적합한데, 티아졸계 가황 촉진제란



(R=알킬렌, 아릴렌)기를 기본구조로 하는 가황촉진제이다. 이들 가황촉진제를 사용하면, 특히 본 발명에 의한 뛰어난 인장강도, 반발탄성, 내마모성을 가지는 조성물을 얻을 수가 있다.

이들 촉진제로서는 가황촉진제 M(2-메르캅토벤조티아졸), 가황촉진제 DM(디벤조티아질디술파이드)가황촉진제 CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드)가 적합하다.

본 발명의 고무 조성물에 사용하는 고무 신전유로서는 가공유로서 통상 고무 배합용으로서 사용되고 있는 것들 중에서, 목적용도에 맞추어 선택 사용된다. 그 화학구조에 따라 파라핀계, 나프텐계 및 아로마틱계로 나뉘어지며, 인장강도, 내마모성을 중시하는용도로서는 아로마틱계가, 그리고 반발탄성, 저온특성을 중시하는 용도에서는 나프텐계에서 파라핀계에 이르기까지의 것이 적합하게 사용된다. 그 양은 원료고무 100중량부에 대하여 5~100중량부가 적합하며, 5중량부 미만에서는 가공성이 좋지 않아 카본블랙의 분산이 불량해지기 때문에 인장강도, 늘어나는 성질 따위가 발휘되지 않으며, 한편 100중량부를 초과하면, 인장강도, 반발탄성, 경도의 현저한 저하를 초래하므로 바람직하지 못하다. 바람직한 것은 5~80중량부이다.

또한 가황고무 조성물에는 가황조제 또는 가공조제로서, 스테아린산을 대표적인 것으로 하는 지방족 카르복실산이 사용되며 원료고무 성분 100중량부당 0.5~5중량부 사용이 바람직하다.

본 발명의 고무 조성물에는 사용시 필요에 따라 카본블랙 이외의 기타 충전제, 산화아연, 산화방지제, 왁스 따위를 첨가할 수가 있다. 카본블랙 이외의 충전제로서는 규산, 규산염, 탄산칼슘, 산화티탄, 각종 점토류 따위를 들 수 있다.

본 발명의 고무 조성물은 상술한 각 성분을 고무 공업용으로서 알려져 있는 혼합기, 예를들면 오픈롤, 내부 믹서 등을 사용해서 널리 알려진 각종 방법에 따라 혼합해서 얻을 수 있는 것들이며, 가황 공정을 거쳐서 얻는 고무 제품은 종래부터 알려져 있는 고무 조성물에서 얻는 고무 제품에 비하여 성능이 우수하며, 앞서 말한바와 같이 타이어 트레드로서 적합하며, 특히 저연료비 타이어, 전천후 타이어, 고성능 타이어의 캅트레드, 언더 트레드 등에 사용되며, 그외에도 이 뛰어난 성능을 살려서 타이어의 사이드월, 카커스, 쿠션고무 따위의 타이어 부분이나 방진고무, 공업용품 등의 용도에도 사용됨은 물론이다.

또한, 본 발명의 바람직한 실시태양의 하나인 아미노 화합물을 함유하는 고무상 중합체 조성물은 상기한 바와같이 장시간

보존후에도 무니점도의 상승이 효과적으로 방지되고 있으며, 고무 조성물로서 배합한 후의 폼파운드 무니점도도 아미노 화합물을 함유하지 않는 계(system)에 비하여, 상승이 억제되어서 가공성이 개선된다. 또한 가황물의 성능도 우수한 등의 이점이 있다.

상술한 바와같이 본 발명의 또 다른 하나의 측면인 고무 조성물은 본 발명에 의해서 얻어진 중합체 또는 중합체에 특정의 아미노 화합물을 첨가한 것을 원료고무의 성분으로서 사용함으로써 얻어지는 것으로서, 타이어 트레드용 파워로서 제반 성질면에서 개량된 고무 조성물로서 유용하다.

#### [실시에]

아래에 약간의 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는 바, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 '부'라 함은 특별히 설명하지 않는 한 '중량부'를 뜻한다 또 'phm' 이라 함은 '단량체 100부당 중량부'를 의미한다.

#### [실시에 1]

내용적 10L 의 스테인레스 강철제 고반기와 자켓이 부착된 반응기 2대를 직렬로 접속하고, 단량체로서 1,3-부타디엔과 스티렌(75/25중량비), 용매로서 n-헥산, 촉매로서 n-부틸리튬을 단량체 100g당 0.06g의 비율(phm)로 비닐화제로서 에틸렌 글리콜디부틸에테르를 0.60phm, 알렌 화합물로서 1,2-부타디엔을 촉매 1몰당 0.03몰을 써서 연속 공중합을 행하였다. 첫째 반응기에서 내부 온도를 100℃가 되도록 조절하고, 상기 단량체 등은 평균 체류시간이 45분간이 되도록 정량 펌프로서 공급하였다.

첫째 반응기의 출구의 중합을 가스크로마토그래피로 측정하여, 부타디엔 중합율 97%, 스티렌 중합율 95%를 얻었다. 무니점도를 무니점도계로 측정하여 ML

100℃

1+4 42를 얻었다.

다시 중합체 용액을 둘째 반응기에 연속적으로 도입하여 둘째 반응기에서 디시클로헥실카르보다이미드를 0.19phm(Li에 대하여 1몰) 연속적으로 첨가하여, 내부 온도를 100℃가 되도록 조절하였다. 두번째 반응기의 출구에서 산화 방지제로서 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 첨가한 후, 스팅 스트리핑에 의하여 용매제거(탈용매)를 하고 110℃ 열의 물에서 건조시킴으로써, 중합체 말단에 관능기를 도입한 스티렌부타디엔 공중합 고무를 얻었다. 이를 평가시료 A로 한다. 얻어진 고무의 무니점도를 무니점도계로 측정하여 ML

100℃

1+4 43을 얻었다. 결합 스티렌량과 부타디엔 부분의 1,2-비닐함량은 항프톤 방법으로 적외분광 광도계로서 측정하였다. 결합 스티렌량은 25중량%, 부타디엔 부분의 1,2-비닐함량은 29%였다. 분자량 분포

는 GPC에 의한 결과로부터 표준 폴리스티렌의 중합체 경량선에 의거 구한 결과 22를 얻었다. GPC의 곡선은 분자량 분포가 1피크형임을 나타내고 있었다. 또한 오존 분해물의 GPC로부터 구한 단위 스티렌은 전스티렌에 대하여 64wt%였으며, 잔재 블록 스티렌은 0.6wt%였다.

다음에 평가서료 A를 원료고무로 하여(1A) 90mg/g, (DBP) 119ml/100g의 N339 카본블랙을 사용하여 표 1에 표시한 배합율로 내용량 17/의 시험용 밴버러믹서를 사용하여 ASTM-D-3403-75의 표준 배합혼합순서의 방법 B에 의거, 배합물을 얻어 여기에 가황한 후 각 물성을 측정하였나 측정은 아래에 표시하는 방법에 의거하였다.

(1) 경도, 인장강도, JIS-K-6301에 의거하였다.

(2) 반발탄성, JIS-K-6301에 의한 류프케법, 단, 70℃에서의 반발탄성은 시료를 70℃ 오븐중에서 1시간 예열후, 즉시

꺼내어 측정.

(3) 굿릿치(Goodrich)발열 : 굿릿치 플렉소 메타(flexometer)를 사용하여, 하중 48파운드, 변위 0.225인치, 스타트 50℃, 회전수 1800rpm의 조건에서 시험을 하여 20분 후의 상승 온도차를 나타냈다.

(4) 웨트 스킨드 저항

스탠리 런던(Stanley-London)의 포터볼 스킨드 테스터를 사용하였으며, 노면으로서 세이프티 워크(Safety Walk : 3M제)를 사용하여 ASTM-E-808-74의 방법에 따라 측정하였다. SBR 1502의 측정치를 100으로 한 지수로 표시하였다. 각 물성은 표 3에 표시하였다.

[실시에 2~4, 7~9, 비교예 1~4]

평가용 고무의 제조는, 표 2에 표시한 방법으로 실시한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법에 의거하였다. 얻어진 고무를 평가시료 B~D 및 G~I로 한다. 평가시료 B~D 및 G~I를 사용하여 표 3에 표시한 방법으로 실시했다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 배합물을 얻어, 여기에 가황해서 각 물성을 측정하였다, 측정한 각 물성은 표 3과 같다.

[실시에 5]

내용적 10t 의 교반기와 자켓이 부착된 반응기 등 2대를 직렬로 접속시켜 단량체로서 정제 1,3-부타디엔 17.9/분, 정제 스티렌 7.5g/분, 용매로서 n-헥산 109.3g/분, 촉매로서 n-부틸리튬을 전 단량체에 대하여 0.065phm, 테트라메틸에틸렌디아민을 동일하게 0.030phm를 1번 반응기 저부로부터 각각 정량 펌프로공급하고, 다시 1번 반응기의 높이의 1/3위치로부터 정제 1,3-부타디엔 4.6g/분 및 n-헥산 10.7g/분을 공급하여, 교반 회전수 250rpm, 내부온도 105℃, 평균 체류시간 45분간이 되도록 하여 중합시켰다. 1번기의 출구에서 중합체를 샘플링하여 무니정도를 측정해서 ML

100℃

1+4 40을 얻었다. 다시 중합체 용액을 2번기의 저부에 연속적으로 도입하고, 저부로부터 4염화규소 0.0065phm(Li에 대하여 0.15당량)을 연속적으로 첨가한 후 다시 2번기 반응기의 높이의 1/3위치에 디시클로헥실카르보디이미드 0.16phm(Li에 대하여 0.75몰)을 n-헥산 용액으로 연속적으로 첨가해서 반응을 시켰다. 2번기의 온도는 100℃로 조절하였다. 2번기를 나온 중합체 용액에 연속적으로 BHT 0.75phm을 첨가하고, 용매를 가열 제거하여 중합체를 회수하였다. 얻어진 중합체는 무니정도 ML

100℃

1+4 60, 스티렌 함유량 25중량%, 부타디엔 부분의 미세구조는 1,4-트랜스결합 46%, 1,4 시스 결합 32%, 1,2-비닐결합 22%였다. 또

은 2.2였고, GPC의 곡선은 1피크임을 나타내었다. 또 오존 분해물의 GPC로부터 구한 단위 스티렌은 전 스티렌에 대하여 65중량%였고, 장쇄블록 스티렌은 0.2중량%였다. 이것을 평가시료 E로 한다.

이 평가시료를 실시예 1과 같은 방법으로하여 배합물을 얻고, 이를 가황하여 각물성을 측정하였다. 평가시료 E의 평가물성을 표 3에 표시하였다.

[실시에 6]

실시에 5와 같은 방법으로 실시하였다. 단, 디시클로헥실카르보디이미드 대신 0.15phm의 디페닐시아나미드(Li에 대하여 0.75몰)를 사용하였다. 얻어진 중합체를 시료 F로 한다. 역시 평가물성을 표 3에 표시하였다.

[표 1]

배합번호	
원료고무	100중량부
아로마틱오일 <sup>*1</sup>	10중량부
카본블랙	50중량부
스테아린산	2중량부
산화 이연	3.5중량부
촉진제 CZ <sup>*1</sup>	1.3중량부
유황	2중량부

\*1 공동석유 X-140

\*2 N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드

가황 조건 : 160℃× 20분

[표 2]

	실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 예 4
피드모노마조성 부타디엔/스티렌 중량비	75/25	75/25	82/12	100/0
n-BuLi 피드 phm	0.060	0.060	0.050	0.050
비닐화제	에틸렌글리콜 디부틸에테르	에틸렌글리콜 디부틸에테르	테트라메틸 에틸렌디아민	테트라메틸 에틸렌디아민
비닐화제 사용량 phm	0.60	0.60	0.15	0.25
ML <sup>100℃</sup> <sub>1+4</sub>	42	41	62	50
결합스티렌중량%	25	25	12	0

부타디엔중의 비닐%	29	29	49	65
반응 화합물	디시클로헥실 카르보다이미드	디페닐 카르보다이미드	디시클로헥실 카르보다이미드	디시클로헥실 카르보다이미드
반응 피드 phm	0.19	0.18	0.16	0.16
반응후 중합체 $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$	43	41	64	53
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.2	2.1	2.1	2.0
오존분해-GPC 단리 스티렌 %	64	67	67	-
오존분해-GPC 장쇄블록 스티렌 %	0.6	0.8	0.5	-
평가시료	A	B	C	D

실 시 예 5	실 시 예 6	실 시 예 7	비 교 예 1	비 교 예 2
75/25	75/25	75/15	75/25	100/0
0.065	0.065	0.060	0.060	0.050
테트라메틸 에틸렌디아민	테트라메틸 에틸렌디아민	노닐페녹시카를륨	에틸렌글리콜 디부틸에테르	테트라메틸 에틸렌디아민
0.03	0.03	0.24	0.60	0.25
40	40	41	40	50
25	25	25	25	0
22	22	29	28	65
디시클로헥실 카르보다이미드	디페닐 시아나미드	디시클로헥실 카르보다이미드	없 음	없 음
0.16	0.15	0.19	-	-
60	65	41	40	50
2.2	2.3	2.3	2.1	2.1
65	64	31	64	-
0.2	0.3	4.6	0.7	-
E	F	G	H	I

[표 3]

		실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 예 4
출발고무	본 발명의 고무	A 100	B 100	C 100	D 100
	천연고무	—	—	—	—
	SBR-1502	—	—	—	—
탄소(IA) mg/g		90	90	90	90
탄소(DBP) ml/100g		119	119	119	119
가황촉진제		N-시클로헥실 2-벤조티아질술 펜아미드	디벤조티아질 디 술퍼드	N-시클로헥실 2-벤조티아질술 펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조티아질술 펜아미드
배합물 ML <sup>100℃</sup> <sub>1+4</sub>		58	57	91	88
가황 생성물의 경도 HS(JISA)		66	66	66	65
300% 모듈러스 kgf/cm <sup>2</sup>		165	167	160	125
인장강도 kgf/cm <sup>2</sup>		250	248	220	175
파괴신장 %		410	420	430	380
류프케 반발탄성 실온%		53	54	54	46
류프케 반발탄성 70℃%		70	70	71	66
긱릿치발열 50℃ ΔT℃		25	25	25	28
웨트 스커드 저항지수		100	100	100	103

실 시 예 5	실 시 예 6	실 시 예 7	실 시 예 8	실 시 예 9
E	F	G	A	A
100	100	100	50	20
—	—	—	50	80
—	—	—	—	—
90	90	90	90	90
119	119	119	119	119
N-시클로헥실 2-벤조 티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조 티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조 티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조 티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조 티아질술펜아미드
63	70	59	45	39
66	66	66	66	66
170	165	165	170	165
255	235	240	255	270
410	400	420	450	455
54	54	52	53	53
72	70	68	69	66
24	24	28	25	24
98	98	100	100	97

비 교 예 1	비 교 예 2	비 교 예 3	비 교 예 4
H	I	H	—
100	100	50	—
—	—	50	—
—	—	—	100
90	90	90	90
119	119	119	119

N-시클로헥실 2-벤조티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조티아질술펜아미드	N-시클로헥실 2-벤조티아질술펜아미드
57	88	50	53
66	65	66	68
140	115	165	160
210	150	230	250
410	370	440	450
49	41	52	48
63	60	64	60
32	34	28	33
100	102	98	100

[비교예 5~6]

평가용 고무의 제조를 표 4에 표시한 방법으로 실시한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 하였다. 또 실시예 1과 같은 방법으로 배합물을 얻었으며, 이를 가황하여 각 물성을 측정하였다. 각 물성은 실시예 1에 의해서 얻은 시료와 함께 표 4에 표시하였다.

[표 4]



		실시예 1	비교예 1	비교예 5	비교예 6
출발고무	결합 스티렌 중량%	25	25	25	25
	부타디엔중의 비닐%	29	28	29	28
	반응 화합물	다시클로헥실 카르보디이미드	무	트리부틸주석 클로라이드	N, N, N', N'- 테트라메틸우레아
	반응 퍼드 phm	0.19	—	0.30	0.11
	반응후 중합체 $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$	43	40	42	48
	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.2	2.1	2.2	2.3
	오존분해-GPC 단리 스티렌%	64	64	64	46
	오존분해-GPC 잔쇄블록 스티렌%	0.6	0.7	0.6	0.7
	배합물 $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$	58	57	65	69
	배합물 평가				
	가황생성물의 정도 HS(JISA)	66	66	66	66
	300% 모듈러스 kgf/cm <sup>2</sup>	165	140	160	145
	인장강도 kgf/cm <sup>2</sup>	250	210	240	220
	파쇄신장 %	410	410	380	400
	류프케 반발탄성 실온 %	53	49	51	52
	류프케 반발탄성 70°C %	70	63	67	67
	긱릿치 발열 50°C $\Delta T^{\circ}C$	25	32	28	30
	웨트 스킨드 저항지수	100	100	100	100

표-3에 표시한 결과로 보아, 아래와 같은 본 발명의 고무 조성물 특징은 명백하다.

실시에 1~6은 모두 카르보디이미드류로서 변성한 중합체를 고무 성분으로 사용한 본 발명의 조성물이다. 실시예 1 및 2와 비교예 1의 비교, 및 실시예 4와 비교예 2의 비교에서 보는 바와같이, 본 발명의 조성물은 카르보디이미드류로서 변성시키지 않은 중합체를 사용한 조성물에 비하여, 인장강도, 반발탄성, 발열성에있어서 모두 크게 개량되고 있다.

실시에 7은, 오존 분해- GPC의 단리 스티렌이 31%라는 낮은 중합체에 말단 변성한 중합체를 고무 성분으로서 사용한 본 발명의 조성물로서, 그 성능은 실시예 1에 비하여 다소 떨어지나, 비교예 1에 비하면 극히 우수한 것이었다.

실시에 8 및 9는 본 발명에 의한 중합체를 기타의 고무와 블렌딩해서 사용한 고무 조성물로서 카르보디이미드류로 변성시키지 않은 중합체를 고무 성분으로서 사용했던 고무 조성물인 비교예 3에 비하여 인장강도, 반발탄성에 있어서 뛰어나고, 저 발열성이다.

다른 실시예에서도 본 발명에 의한 우수한 효과가 나타나 있다.

또한, 표-4에 표시된 결과로 보아, 카르보디이미드류로 변성한 중합체는 다른 변성제를 사용했던 비교예5,6에 비하여 배합물 무니 정도가 낮고 가공성이 양호하며, 인장강도, 연료비 절약성에 관련되는 고온에서의 반발탄성이 뛰어나며, 저발열성임을 알 수 있다.

[실시에 10,11 및 비교예 7]

내용적 10L 의 교반기 부착 반응기에 시클로헥산 4598g, 정제 1,3-부타디엔 7809, 정제스티렌 162g, 테트라히드로푸란 38g을 넣고, 온도를 40℃로 유지한 다음, 0.52 g 의 n-부틸리튬을 주입하여 중합을 개시 시키고, 이후 단열식으로 중합 온도를 상승시켰다. 내온이 75℃로 된 시점으로 부터, 138g의 부타디엔과 322g의 시클로헥산의 혼합물을 정량 펌프를 사용해서 15분간에 걸쳐 첨가하였다. 반응에서의 최고온도는 100℃였다. 첨가 종료후 1분 뒤에 0.132g의 4 염화주석(Li에 대하여 0.25 당량)을 첨가하고, 다시 1분후에 1.26g의 디시클로헥실 카르보디이미드(Li에 대하여 0.75몰)를 첨가하여 20분간 반응시킨 후, 중합체 용액에 산화 방지제로서 8g의 BHT를 가한후 용매를 가열 제거하여 중합체를 회수하였다. 얻어진 중합체(시료 J)의 무니정도

( $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ ) 는 50, 스티렌 함유량 15중량%, 부타디엔 부분의 미세구조는 1,4-트랜스 결합 34%,시스-1,4 결합 23%, 1,2-비닐 결합 43%였다. 또한,

$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.60$ 이었고, GPC의 곡선은 2피크형임을 나타내고 있었다.

그리고, 스티렌 함유량 및 부타디엔 부분의 미세구조는, IR 스펙트럼을 측정하고, 행프론 방법으로 계산하여서 구하였다.

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 은 GPC(시마즈 제작소, LC-5A 컬럼 1Q, 10 $\mu$ , 10 $\mu$  각 1개, 용매는 테트라히드로푸란, 검출기는 시차굴절계)를 사용했고, 표준 폴리스티렌을 써서 교정 곡선을 사용하는 방법으로 계산해서 구하였다.

또한, 오존 분해물의 GPC에서 구한 만리 스티렌은 전체 스티렌에 대하여 67중량%였고 장쇄 블록 스티렌은 0.8중량%였다.

또한, 4염화주석을 첨가하기 직전의 중합체 무니 정도는 30이었고,

$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.10$ 이었다. 또한 시료 J를 얻은 때와 같은 방법으로, 디시클로헥실카르보디이미드를 반응시키지 않은 시료 K(비교예 7)를 얻었다. 얻어진 중합체의 무니정도

( $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ ) 는 53, 스티렌 함유량 15중량%, 부타디엔 부분의 미세구조는, 1,4-트랜스 결합 34%, 시스-1,4 결합 23%, 1,2-비닐 결합 43%였다.

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 은 1.65, 단리스티렌은 65%, 장쇄 블록스티렌은 0.8중량%였다. 또한, 4 염화주석을 첨가하기 직전의 중합체의 무니 정도는 30이었고,

$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.10$ 이었다. 시료 I, J에 관해서 표 1의 배합 조건하에서 실시예 1과 동일한 배합물을 얻어, 이를 가황시켜 각 물성을 측정하였다. 또한 실시예 11은 시료 J를 써서 카본 블랙으로서 (IA) : 44m/g, (DBP) : 114ml/100g의 N-550 카본 블랙을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 배합물을 얻고, 이를 가황시켜, 각 물성을 측정하였다. 평가 결과를 표 5에 표시하였다.

[실시에 12]

내용적 10%의 교반기 부착 반응기에 시클로헥산 4920g, 정제 1,3-부타디엔 918g, 정제 스티렌 162g, 테트라히드로푸란 38g을 넣고, 온도를 40℃로 유지한 후, 촉매로서 0.52g의 n-부틸리튬을 주입하여 중합을 개시하고, 이후 단열적으로 중합 온도를 상승시켰다. 반응에서의 최고온도는 110℃에 달했고, 최고 온도 도달 후 10분 뒤에 0.132g의 4-염화주석(Li에 대하여 0.25 당량)을 첨가하고, 다시 1분 후에 1.26g의 디시클로헥실 카르보다이미드(Li에 대하여 0.75몰)를 첨가한 다음 20분간 반응시켰다. 그 후 실시예 9와 같이해서, 중합체를 회수하였다. 얻어진 중합체(시료 u의 무니 정도

( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )<sup>100℃</sup><sub>1+4</sub>)는 48, 스티렌 함유량 15중량%, 부타디엔 부분의 미세 구조는 1,4-트랜스 결합 35%, 시스-1,4 결합 23%, 1,2-비닐결합 42%였다. 또한,

$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.60$ 이었고, GPC의 곡선은 2피크 형이었다.

또한, 오존 분해물의 GPC로 부터 얻은 단위 스티렌은 전스티렌에 대하여 46중량%였고, 장쇄 블록 스티렌은 7.3중량%였다.

그리고, 4-염화주석을 첨가하기 직전의 중합체 무니 정도는 33이었고,

$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.10$ 이었다. 다시 실시예 1과 같은 방법으로 배합물을 얻어, 이를 가황해서 각 물성을 측정하였다.

평가 결과는 표-5에 표시하였다.

실시에 10은 비교예 7에 비해 인장강도, 반발탄성, 발열성이 모두 극히 우수하였다.

실시에 11은, N-550 카본을 사용한 본 발명의 조성물로서, 인장강도가 실시예 10 보다는 못하나, 반발탄성, 발열성에서는 모두 극히 우수하다.

실시에 12는, 오존 분해물의 GPC에서 구한 장쇄 블록 스티렌이 7.3%인 중합체에 말단 변성을 시킨 중합체를 고무 성분으로 사용한 본 발명의 조성물로서, 반발탄성, 발열성에서는 실시예 10 보다 다소 떨어지나, 비교예 7에 비하여는 극히 우수하다.

이상과 같이 본 발명의 효과는 명백하다.

[표 5]

	실시예		비교예	실시예
	10	11	7	12
시료명	J	J	K	L
배합물 무니점도	80	77	81	83
경도(JIS-A)	64	64	65	65
인장강도 kg f/cm <sup>2</sup>	230	190	215	225
류프케반발 탄성 실온 %	60	61	56	58

류프케반발 탄성 70℃%	74	75	69	72
웨트스키드 저항(지수)	100	100	100	99
굿릿치 발열 ΔT(℃)	25	24	29	27

[실시에 13, 비교예 E]

(중합체의 조정)

교반기 및 자켓이 부착된 내용적 10ℓ 인 반응기에, 시클로 헥산 4200g, 정제부타디엔 640g, 정제스티렌 160g, 극성 화합물로서 테트라히드로푸란 60g을 넣고, 온도를 50℃로 유지한 후, 촉매로서 n-부틸리튬을 0.349 가하여 중합을 개시시키고, 그 다음, 중합 온도를 40~85℃로 하여 60분간 중합 반응을 시킨 다음, 얻어진 리빙 중합체에 우선 0.104g의 4 염화주석(n-부틸리튬에 대한 당량비 0.3)을 첨가하고, 이어서 0.62g의 디시클로헥실카르보다이미드(n-부틸리튬에 대한 당량비 0.6)를 첨가해서, 분기 반응과 부가 반응을 행하였다. 그리고 이 중합체 용액에 산화 방지제로서 8g의 디-t-부틸히드록시톨루엔을 첨가한 후, 용매를 증발시켜 중합체를 회수하였다.

얻어진 중합체(시료 M)의 무니 정도

( $\overline{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$ )는 68, 스티렌 함유량 20중량%, 부타디엔 부분의 미세구조는 1,4-트랜스 결합 26%, 1,4-시스결합 19%, 1,2-비닐 결합 55%였다. 또한, 이 중합체의 GPC에 의한 분석에서는, 분기 중합체 분자의 양은 30%,  $M/M_n$ 은 1.7, 그리고 오존 분해물의 GPC에서 구한 단위 스티렌 양은 전 스티렌에 대해서 62%였고, 장쇄 블록 스티렌은 0%였다. 또한, 얻어진 중합체의 주석량의 분석, 디시클로헥실 카르보다이미드의 반응량 분석에서, 대략 목표대로의 반응이 이루어지고 있음이 확인 되었다.

또한 분기 반응전의 상기 중합체의 무니 정도는 32, GPC에 의한

$\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 은 1.15였다.

다시, 시료 M을 얻었을때와 같은 방법으로, 스티렌 함유량, 부타디엔 부분의 미세구조, 분기제, 분기상중합체 분자의 비율 등이 다른 각종의 중합체를 조제하였다. 이들을, 본 발명의 범위내 및 비교를 위한 중합체로서 사용했다. 그 중합체 구조를 표 6에 표시하였다.

그리고, 스티렌 함유량 및 부타디엔 부분의 미세구조는 적외선 분광광도계를 써서 스펙트럼을 특정하고, 함프톤 방법으로 계산하여 구하였다.

$\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 은, GPC(시마즈 제작소재, LC-3A, 칼럼 1Q, 10<sub>s</sub>, 10<sub>μ</sub> 각 1개, 용매, 테트라히드로푸란, 검출기 시차굴절계)를 사용하고, 폴리스티렌을 표준물질로해서 교정곡선을 사용하는 방법에 의해서 구하였다.

표 6에 표시한 중합체중, 시료 M~시료 S 및 시료 W는 본 발명의 범위에 해당하는 중합체이고, 시료T~시료 V는 비교를 위한 중합체이다.

또한, 천연 고무 및 기타의 고무상 중합체로서는, 표 7에 표시한 고무를 준비하여 고무 배합물의 조제에 사용하였다.

[표 6]

시료명		M	N	O	P
무니점도		68	57	71	75
스티렌 함유량(%)		20	7	15	25
1,2-비닐량(%)		55	72	33	38
분기상 중합제	분기제종류	SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>
	양 (%)	30	20	28	25
카르보다이미드류 와 반응한 직쇄상 중합제	카르보다이미드의 종류	디시클로헥실 카르보다이미드	디페닐카르보디 이미드	디시클로헥실 카르보다이미드	디시클로헥실 카르보다이미드
	양 (%)	55	75	63	50
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		1.7	1.6	1.5	1.6
오존분해물 GPC의 단리 스티렌 (%)		62	53	65	58
오존분해물 GPC의 장쇄 스티렌 (%)		0	0	0	2

표 6(계속)

Q	R	S	T	U
60	58	83	65	65
0	25	0	20	20
78	13	13	55	54
SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	DEA*1	SnCl <sub>4</sub>	—
45	38	23	35	0
디시클로헥실카르보 다이미드	디페닐시아 나미드	디시클로헥실 카르보다이미드	디시클로헥실 카르보다이미드	디시클로헥실 카르보다이미드
42	55	70	0	60
1.9	1.6	1.5	1.7	1.15
—	70	—	62	65
—	4	—	0	0

\*1 : 아디프산 디에틸

표 6(계속)

V	W
68	55
15	35
33	20
SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>
55	35
디시클로헥실 카르보다이미드	디시클로헥실 카르보다이미드
0	40
1.8	1.7
64	58
0	3

[표 7]

천연고무 : RSS 3호

합성 폴리이소프렌 고무 : Nipol IR 2200(일본제온제)

고시스 BR : JSR BRO 1(일본합성고무제)

유화중합 SBR : JSR SBR 1500(일본합성고무제)

[표 8]

배합 번호 1

원료고무(합계)

100중량부

아로마틱오일\*1

12중량부

N 339 카본\*2

48중량부

산화아연

5중량부

스테아린산

2중량부

노화방지제 N-이소프로필-N'-페닐-P-페닐렌디아민)

1중량부

가황촉진제 NS\*3

1.4중량부

유황

2.0중량부

\*1 공동석유 소닉 X-140

\*2 동해카본 시스토 KH

\*3 T-부틸벤조티아질술펜아미드

[실시에 13 및 비교예 8]

표 6에 표시한 중합체 및 표 7에 표시되는 기타의 원료 고무를 사용하고 표 8에 표시한 평가 배합 번호 1, 표 9조성의 원료 고무 성분을 사용하며, 내용량 1.7L 의 시험용 밴버리 믹서를 사용해서, ASTM-D-3403-75의 표준 배합 혼합 순서인 방법 B에 의거, 고무 배합물을 얻은 후, 이를 160℃에서 20분간 가황하고, 아래 방법에 따라 물성 및 가공을 평가했다.

(1) 인장강도 : 실시에 1과 동일

(2) 반발탄성 : 위와 동일

(3) 굽릿치 발열 : 위와 동일

(4) 웨트 스키드 저항 : 위와 동일

단, 비교예 8-5의 측정치를 100으로 한 지수로서 표시하였다.

(5) 아이스 스키드 저항 : 웨트 스키드 저항과 같은 측정기를 사용, -8℃로 설정한 실내에서, 표면온도 -8℃의 얼음을 노면으로서 사용, 비교예 8-5의 측정치를 100으로 한 지수로 표시하였다.

(6) 롤 가공성 : 시험용 6인치롤을 사용하고, 고무 배합물의 롤 상에서의 조작성, 감기는 상태를 관찰해서, 양호한 것을 4, 롤에 감기지 않고 바깥(bagging)하는 것은 1로 하였다.

(7) 압출 가공성 : 브라벤다 플라스토키프(Brabender Plastograph)에 가베이다이(Garvey's die)를 장착하여, 압출량, 표면의 결 및 모서리의 상태를 관찰해서 최량을 4, 최악을 1로 하였다.

[표 9]

실시예 13-6	비교예 8-1	비교예 8-2	비교예 8-3	실시예 13-7	비교예 8-4	비교예 8-5
R	—	—	—	W	—	—
60	—	—	—	60	—	—
—	T	U	V	—	SBR1500	SBR1500
—	60	60	60	—	60	100
RSS-3	RSS-3	RSS-3	RSS-3	RSS-3	RSS-3	—
40	40	40	40	40	40	—
4	4	2	3	4	4	3
4	4	1	4	4	5	4
55	54	79	55	58	45	52
288	275	277	265	284	272	263
70	65	70	66	70	59	58
23	28	22	28	23	34	37
93	105	104	96	110	98	100
125	100	95	125	75	100	100

표 9에 표시된 가공성 및 가황물 물성의 결과에서 명백 하듯이, 본 발명에서 한정된 특성의 구조를 갖는 폴리부타디엔 또는 스티렌-부타디엔 공중합체(시료 M~R)와 천연고무로 구성되는 고무 조성물은 가공성이 우수함과 동시에, 인장강도, 반발탄성, 저 발열성, 웨트스키드 특성, 아이스 스키드 특성에 있어서 우수하다. 또한, 본 발명의 스티렌-부타디엔 공중합체(시료 W)와 천연고무로 구성되는 고무 조성물은, 아이스 스키드 특성에 있어서는 떨어지나, 가공성, 인장강도, 반발탄성, 저 발열성, 웨트스키드 특성에 있어서는 뛰어나다. 본 발명의 한정 범위를 만족시키지 못하는 시료 T~V와, 천연고무로 구성되는 고무 조성물은 가공성이 양호한 경우에는, 반발탄성, 발열성이 낮은 반면, 반발탄성이 양호하며, 저 발열성인 조성물은 가공성에 문제가 있다.

[실시예 14 및 비교예 9]

표 10에 표시된 본 발명에 의한 특정 중합체를 사용하고, 실시예 13과 같이 표 8과 같은 배합으로 고무조성물을 만들어, 가공성 및 가황물성을 측정하였다.

표 10에 표시한 결과에서 명백하듯이, 본 발명에 의한 특정 중합체에 천연고무 성분 5/또는 합성고무 성분을 본 발명에 의한 조성 비율로 블렌딩하여 원료 고무성분으로 한 실시예 14-1~14-13의 고무 조성물, 특히 실시예 14-2~14-4 및 실시예 14-7~14-12는 가공성 및 가황물 물성이 양호한데 비하여, 비교예 9의 고무 조성물은 가공성과 가황물 물성의 발란스 면에서 떨어진다.

[표 10]



표 10

	실시예 14-1	실시예 14-2	실시예 14-3	실시예 14-4	실시예 14-5	실시예 14-6
시료 M	95	85	50	40	25	25
시료 N	—	—	—	—	—	—
시료 Q	—	—	—	—	—	—
시료 R	—	—	—	—	—	—
시료 S	—	—	—	—	—	—
천연고무(RSS-3)	5	15	30	50	75	25
IR2200(폴리이소프렌)	—	—	20	—	—	—
SBR1500(유화중합)	—	—	—	—	—	50
BR01(폴리부타디엔)	—	—	—	10	—	—
롤 가공성	2	3	5	4	5	4
압출가공성	1	3	4	4	4	4
배합물 무니점도	91	70	55	51	45	53
인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	233	249	273	258	287	277
반발탄성 70℃(%)	72	70	71	73	67	61
긱릿치 발열 ΔT(℃)	26	25	22	22	23	33
웨트스키드저항(지수)	109	107	100	95	93	101
아이스스키드저항(지수)	80	85	110	130	130	100

[실시예 15 및 비교예 1C]

실시예 10과 같이 실시하고, 디시클로헥실카르보디이미드를 반응 시킨 후, 표 11에 표시한 아미노 화합물을 첨가하여 10분간 교반을 계속하였다. 이어서 중합체 용액에 산화 방지제로서 8g의 BHT를 가한 후 용매를 가열 제거해서 중합체 조성물을 얻었다. 얻어진 중합체의 무니점도[M<sub>100</sub>, 100℃는 50, 스티렌 함유량 15중량%, 부타디엔 부분의 미세구조는, 1,4-트랜스 결합 34%, 시스-1,4 결합 23%, 1,2-비닐 결합 43%였다. 그리고 4염화 주석을 첨가하기 직전의 중합체 무니점도[M<sub>100</sub>, 100℃]는 300이었다(실시예 15-1, 15-2).

또한, 아미노 화합물을 첨가하지 않은 점을 제외하고는, 위와 동일한 처리를 한 것을 실시예 15-3으로 한다. 디시클로헥실 카르보디이미드 대신에 디페닐카르보디이미드 119g(Li에 대하여 0.75몰)을 첨가하여 20분간 반응 시킨 후, 표 11에 표시한 아미노 화합물을 첨가하고 10분간 교반을 계속한 것을 실시예 15-4, 15-5로 한다.

또한, 아미노 화합물을 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는, 위와 동일하게 처리한 것을 실시예 15-6로 한다.

또 같은 수법으로 중합, 4염화 주석 첨가 및 디페닐카르보디이미드에 의한 말단 변성후, 산화 방지제로서 8g의 BHT를 가한 후, 용매를 가열 제거해서 얻은 중합체에 표 11에 표시한 아미노 화합물을 롤로서 혼합하여 얻은 중합체 조성물을 실시예 15-7로 하였다. 또 비교예 10은 말단 변성 및 아미노 화합물 첨가를 하지 않은 것이다.

[예 16 및 비교예 11]

내용적 10ℓ의 스테인레스강 제품 교반기와 자켓이 부착된 반응기 2대를 직렬로 접속하고, 단량체로서 1,3-부타디엔, 용매로서 n-헥산, 촉매로서 n-부틸리튬을 단량체 100g당 0.050g의 비율(phm)로, 비닐화제로서 테트라에틸에틸렌디아민을 0.25phm, 알렌 화합물로서 1,2-부타디엔을 촉매 1몰당 0.03몰을 써서 연속중합을 행하였다.

1번기에서 내온을 100℃가 되도록 콘트롤하고, 상기 단량체들은 평균 체류 시간이 45분간이 되도록 정량펌프로써 공급하였다.

이어서 중합체 용액을 2번기에 연속적으로 도입하고, 2번기에 있어서 리빙 중합체에 표 11에 표시한 카르보디이미드류(L1에 대하여 1당량)를 연속적으로 첨가하고, 내온을 100℃가 되도록 조절하였다. 2번기의 출구에서 표 11에 표시한 아미노 화합물을 연속적으로 첨가하고, 다시 인라인 믹서에 도입하여 산화 방지제로서 BHT를 첨가한 후, 130t의 드럼 건조기로 용매를 제거해서 중합체 조성물을 얻었다.

폴리부타디엔의 미세구조는 1,4-트랜스 결합 33%, 시스-1,4 결합 12%, 1,2-비닐결합 65%였다. 제조직후의 중합체 조성물의 무니점도[ML<sub>1+4</sub>, 100℃]는 54였다(실시에 16-1, 16-2, 16-3),

또 아미노 화합물을 첨가하지 않은 점 이외는 상기와 동일한 수법으로 얻은 중합체를 실시예 16-4로 하고, 말단 변성 및 아미노 화합물을 첨가하지 않은 중합체를 비교예 11로 하였다.

실시에 15-16과 비교예 10, 11의 중합체 조성물의 제조직후의 무니점도[ML<sub>1+4</sub>, 100℃]와 1주간 후, 3주간 후, 6주간 후의 무니점도[ML<sub>1+4</sub>, 100t]를 측정하였다. 그 결과를 표 11에 표시하였다.

[표 11]

	리빙 말단변성제 <sup>(1)</sup>	아미노 화합물		제조 직후의 ML <sub>1+4</sub> , 100℃
		종 류	첨가량(2)	
실시에 15-1	디시클로헥실카르보디이미드	테트라에틸렌펜타민	2	50
실시에 15-2	"	"	10	50
실시에 15-3	"	-	-	49
실시에 15-4	디페닐카르보디이미드	N, N'-디옥틸-p-페닐렌디아민	2	51
실시에 15-5	"	"	10	51
실시에 15-6	"	"	2	52
실시에 15-7	"	-	-	53
비교예 10	-	-	-	50
실시에 16-1	디시클로헥실카르보디이미드	테트라에틸렌펜타민	2	54
실시에 16-2	디페닐시아미드	"	10	54
실시에 16-3	"	"	10	54
실시에 16-4	디시클로헥실카르보디이미드	-	-	54
비교예 11	-	-	-	54

2주간후의 ML <sub>1+4</sub> , 100℃	1개월후의 ML <sub>1+4</sub> , 100℃	3개월후의 ML <sub>1+4</sub> , 100℃
51	52	52
51	51	52
54	58	61
52	53	53
51	52	52
53	54	56
55	59	65
50	50	50
55	57	58
55	56	56
55	55	56
58	62	64
54	54	54

주 : (1) 카르보디이미드류를 중합체의 리튬말단 1몰에 대하여 0.75몰 반응 시켰다.

(2) 반응시킨 카르보디이미드류 1몰에 대한 아미노기의 몰수를 표시한다.

또한, 3개월 경과후의 중합체 조성물을 써서, 표 1의 배합처방으로 실시에 1과 같이하여 배합물을 얻고, 이를 가황해서 각 물성을 측정하였다.

내 마모성의 측정은, 피코 마모 시험기를 사용해서 비교예 10 또는 11의 측정치를 100으로한 지수로서 표시 하였다.

또한, 실시예 15-1, 15-3 및 비교예 10의 유화 배합 후의 콤파운드 중합체의 카본 겔을 측정한 결과, 각각 35%, 25%, 20%였다. 카본겔의 측정은 이하에 표시하는 방법에 의한다.

$$\text{카본 겔} = \frac{WG - WO = Ft}{WO \cdot Fr} \times 100$$

Ft : 벤젠불용 배합제의 중량비

Fr : 고무분의 중량비

WO : 시험전의 콤파운드 중합체 중량(약 0.1g, 10분할)

WG : 벤젠에 담그고 24시간 후 꺼내어 70t의 진공 건조기로 24시간 건조한 후의 중량사용할 하리스 바구니(Harris' basket) : 100메쉬의 낫쇠 제품

사용할 벤젠량 : 100cc

실시에 15, 비교예 10의 배합물 물성 측정 결과를 표 12에, 그리고 실시예 16, 비교예 11의 결과는 표 13에 표시 하였다.

표 11, 12 및 13의 결과에서 보면, 본 발명에서 아미노 화합물을 첨가했을 경우는, 첨가하지 않은 경우에 비해서, 장기 보존 후의 무니점도 상승이 효과적으로 방지되고 있으며, 또 배합 후의 콤파운드 무니점도 상승도 억제되고, 또한 가황물

의 성능도 우수하다.

[표 12]

표 12

	실 시 예							비 교 예
	15-1	15-2	15-3	15-4	15-5	15-6	15-7	
배합물 무니점도	85	83	99	84	83	89	103	78
반발탄성 70℃ (%)	76	77	71	76	77	76	72	65
웨트스키드 저항(지수) (1)	100	100	100	100	100	100	100	100
긱릿치 발열 ΔT(℃)	25	24	29	25	24	26	28	33
경도(JIS-A)	64	65	65	65	65	64	64	64
인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	240	245	215	240	245	240	220	195
과괴신장(%)	440	400	400	430	410	430	410	400
피코마모(지수)	117	122	103	114	122	111	102	100

[표 13]

표 13

	실 시 예				비 교 예
	16-1	16-2	16-3	16-4	
배합물 무니점도	83	86	86	99	78
반발탄성 70℃ (%)	68	68	69	63	56
웨트스키드 저항(지수) (1)	100	100	100	100	100
긱릿치 발열 ΔT(℃)	25	25	24	30	37
인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	170	175	180	160	150
피코 마모(지수)	120	122	125	106	100

주 : (1) 비교예 5를 100으로한 지수로 표시

(산업상의 이용 가능성)

본 발명에 관한 고무 조성물은, 종전부터 알려진 고무 조성물로부터 얻을 수 있는 고무 제품에 비하여 우수한 성능을 나타내며, 배합물의 무니점도 상승이 적고, 가공성이 극히 뛰어나며, 또한 특히 양호한 반발탄성, 인장강도, 웨트스키드성을 보일뿐만 아니라 저 발열성이다. 따라서 통상적인 폴리부타디엔 또는 스티렌-부타디엔 공중합체 고무의 조성물이 목적으로 하는 용도에 알맞게 사용된다.